

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Patent Application of

RICHARD HERVÉ

Group Art Unit:

Application No.:

Examiner:

Filing Date: APRIL 22, 2004

Confirmation No.: 9545

Title: PHOTOPROTECTIVE COSMETIC COMPOSITIONS COMPRISING  
PARA-AMINOBENZALMALONATE-SUBSTITUTED s-TRIAZINE COMPOUNDS

**SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following priority foreign application(s) in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

Country: FRANCE

Patent Application No(s).: 03/04922

Filed: APRIL 22, 2003

In support of this claim, enclosed is a certified copy(ies) of said foreign application(s). Said prior foreign application(s) is referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy(ies) is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

P.O. Box 1404  
Alexandria, Virginia 22313-1404  
(703) 836-6620

Date: APRIL 22, 2004

By

  
NORMAN H. STEPNO

Registration No. 22,716

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



# BREVET D'INVENTION

**CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION**

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **09 MARS 2004**

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

**Martine PLANCHE**

**INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE**

**SIEGE**  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
[www.inpi.fr](http://www.inpi.fr)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

**cerfa**  
N° 11354\*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>22 AVRIL 2003</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0304922</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE <b>22 AVR. 2003</b> PAR L'INPI		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b> L'OREAL Laurent MISZPUTEN - D.I.P.I 6, rue Bertrand Sincholle 92585 CLICHY cedex France	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) OA03152/LM			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b>		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N°	Date <input type="text"/>
		N°	Date <input type="text"/>
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/>	Date <input type="text"/>
		N°	
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> Dérivés de s-triazine possédant 3 groupements para-aminobenzalmalonates particuliers ; compositions cosmétiques photoprotectrices contenant ces dérivés ; utilisations desdits dérivés de s-triazine			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation <input type="text"/> N° <input type="text"/> Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> Pays ou organisation <input type="text"/> N° <input type="text"/> Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> Pays ou organisation <input type="text"/> N° <input type="text"/> Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		L'ORÉAL	
Prénoms			
Forme juridique		SA	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	14, rue Royale	
	Code postal et ville	75008	PARIS
Pays		France	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		01.47.56.88.03	
N° de télécopie (facultatif)		01.47.56.73.88	
Adresse électronique (facultatif)			



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE <b>22 AVRIL 2003</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0304922</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI		DB 540 W / 260899
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>		OA03152/LM		
<b>6 MANDATAIRE</b>				
Nom		MISZPUTEN		
Prénom		Laurent		
Cabinet ou Société		L'ORÉAL		
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel				
Adresse	Rue	6 rue Bertrand Sincholle		
	Code postal et ville	92585	CLICHY Cedex	
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01.47.56.88.03		
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01.47.56.73.88		
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>				
<b>7 INVENTEUR (S)</b>				
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non <b>Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée</b>		
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)		
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
Paiement échelonné de la redevance		<b>Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non		
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		<b>Uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):</i>		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes				
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> <b>(Nom et qualité du signataire)</b> Laurent MISZPUTEN 22 Avril 2003		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b> 		

**Dérivés de s-triazine possédant 3 groupements para-aminobenzalmalonates particuliers ; compositions cosmétiques photoprotectrices contenant ces dérivés ; utilisations desdits dérivés de s-triazine**

- 5 L'invention concerne de nouveaux dérivés de s-triazine possédant 3 groupements para-amino benzalmalonates particuliers et leurs utilisations en cosmétique.

L'invention concerne également des compositions photoprotectrices, comprenant des dérivés de s-triazine possédant 3 groupements para-amino benzalmalonate  
10 greffés à titre de filtres solaires actifs dans le domaine des rayonnements UV.

On sait que les radiations de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 400 nm permettent le brunissement de l'épiderme humain, et que les radiations de longueurs d'onde comprises entre 280 et 320 nm connues sous la dénomination  
15 de radiations UV-B, provoquent des érythèmes et des brûlures cutanées qui peuvent nuire au développement du bronzage naturel.

On sait également que les rayons UV-A, de longueurs d'onde comprises entre 320 et 400 nm, provoquant le brunissement de la peau, sont susceptibles  
20 d'induire une altération de celle-ci, notamment dans le cas d'une peau sensible et/ou continuellement exposée au rayonnement solaire. Les rayons UV-A entraînent en particulier une perte d'élasticité de la peau et l'apparition de rides conduisant à un vieillissement cutané prématuré. Ils favorisent le déclenchement de la réaction érythémateuse ou amplifient cette réaction chez  
25 certains sujets et peuvent même être à l'origine de réactions phototoxiques ou photoallergiques. Ainsi, pour des raisons esthétiques et cosmétiques telles que la conservation de l'élasticité naturelle de la peau, de plus en plus de personnes désirent contrôler l'effet des rayons UV-A sur leur peau. On entend par facteur de protection solaire le rapport du temps d'irradiation nécessaire pour atteindre  
30 le seuil érythématogène en présence du filtre testé au temps d'irradiation nécessaire pour atteindre ce même seuil en l'absence de filtre.

Il est donc souhaitable de disposer de composés susceptibles d'absorber les rayons UV-A.

35

Outre leur pouvoir filtrant du rayonnement UV-A, les composés photoprotecteurs recherchés doivent également présenter de bonnes propriétés cosmétiques, une bonne solubilité dans les solvants usuels et notamment dans

les corps gras tels que les huiles et les graisses, ainsi qu'une bonne résistance à l'eau et à la transpiration (rémanence) et une photostabilité satisfaisante.

5 Parmi tous les composés qui ont été préconisés à cet effet, on peut citer notamment les dérivés de s-triazine portant des substituants benzalmalonates décrits dans la demande EP 0 507 691 de la Demanderesse. Ces composés possèdent cependant une liposolubilité et stabilité photochimique qui ne sont pas encore pleinement satisfaisantes.

10 La demanderesse a découvert de manière surprenante une nouvelle famille de dérivés de s-triazine portant 3 groupements para-aminobenzalmalonates particuliers ayant de bonnes propriétés absorbantes dans la gamme des rayons UV-A longs et présentant une solubilité dans les corps gras, une photostabilité, ainsi que des qualités cosmétiques nettement améliorées par rapport aux  
15 dérivés de s-triazine greffés par des benzalmalonates de l'art antérieur évoqués précédemment.

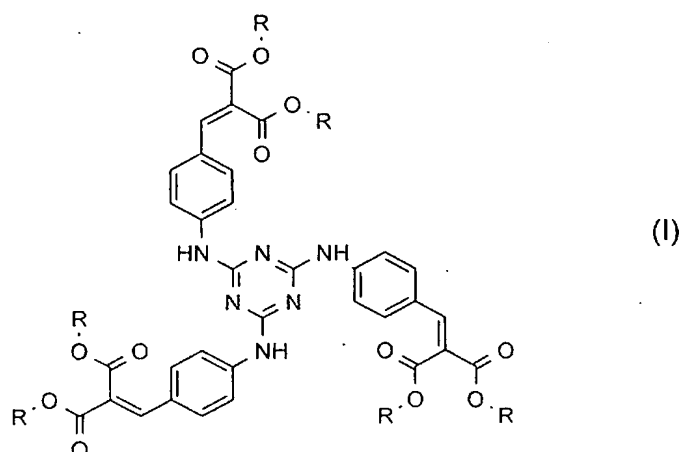
L'invention concerne une nouvelle famille de dérivés de s-triazine portant 3 groupements para-aminobenzalmalonates particuliers de formule (I) que l'on  
20 définira plus loin en détail.

L'invention concerne également une composition cosmétique ou dermatologique, destinée à la photoprotection des matières kératiniques, contenant dans un milieu cosmétiquement acceptable au moins un composé de  
25 formule (I).

D'autres objets apparaîtront à la lumière de la description.

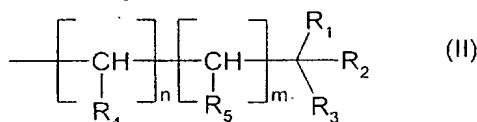
Les composés conformes à la présente invention répondent à la formule  
30 générale (I) suivante :





dans laquelle :

R, identiques ou différents, désignent un groupe de formule (II) :



5 dans laquelle :

R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, linéaire ou ramifié,

R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> peuvent former un cycle en C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, éventuellement substitué par 1, 2 ou 3 groupements alkyle(s) en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, linéaire(s) ou ramifié(s) ;

10 R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub>, identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, linéaire ou ramifié ;

n vaut 0 ou 1 ;

m vaut 0 ou 1 ;

sous réserve que :

15 (i) lorsque n = 1 et R<sub>4</sub> désigne l'hydrogène alors m est égal à 0 et ,

(ii) lorsque R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> forment un cycle en C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> alors la somme n+m est différente de 2.

20 Dans la formule (I) ci-dessus, les radicaux alkyles peuvent être choisis notamment au sein des radicaux méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, tert-butyle, n-amyle, isoamyle, néopentyle, n-hexyle, n-heptyle, n-octyle, éthyl-2 hexyle et tert-octyle. Le radical alkyle particulièrement préféré est le radical méthyle.

25 Les radicaux cycloalkyles peuvent être choisis notamment au sein des radicaux cyclopentyle, cyclohexyle et cycloheptyle. Le radical cycloalkyle particulièrement préféré est le radical cyclohexyle. Ces radicaux peuvent être substitués par des

radicaux alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> choisis de préférence parmi méthyle, isopropyle et tert-butyle.

Parmi les composés de formule (I) préférés, on citera ceux pour lesquels les deux conditions suivantes sont réunies :

(a)  $n=m=0$  et

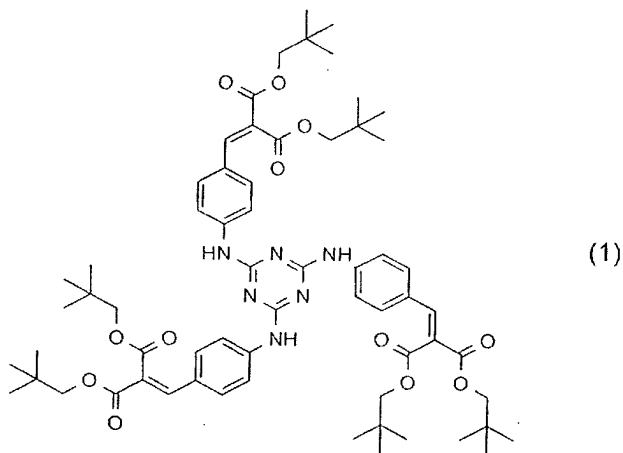
(b) R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> désignent un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> et plus particulièrement méthyle ou bien R<sub>3</sub> désigne hydrogène et R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> forment un cycle en C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> éventuellement substitué par 1 ou deux radicaux alkyle et plus particulièrement cyclohexyle.

Parmi les composés de formule (I) préférés, on citera également ceux pour lesquels les deux conditions suivantes sont réunies :

(a)  $n=1$  et R<sub>4</sub> désigne un alkyle en particulier méthyle ou  $m=1$  et R<sub>5</sub> désigne un alkyle en particulier méthyle et

(b) R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> désignent un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> et plus particulièrement méthyle.

Parmi les composés de formule (I) plus particulièrement préférés, on citera ceux choisis parmi les composés de formules (1) à (5) suivantes :



radicaux alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> choisis de préférence parmi méthyle, isopropyle et tert-butyle.

5 Parmi les composés de formule (I) préférés, on citera ceux pour lesquels les deux conditions suivantes sont réunies :

(a)  $n=m=0$  et

(b) R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> désignent un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> et plus particulièrement méthyle ou bien R<sub>3</sub> désigne hydrogène et R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> forment un cycle en C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> éventuellement substitué par 1 ou deux radicaux alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> et plus  
10 particulièrement cyclohexyle.

Parmi les composés de formule (I) préférés, on citera également ceux pour lesquels les deux conditions suivantes sont réunies :

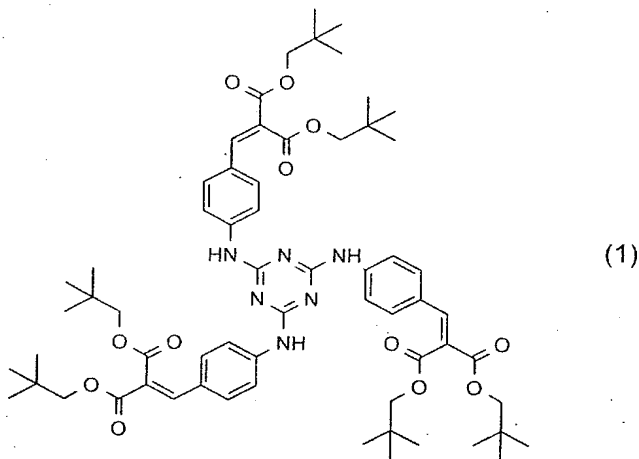
(a)  $n=1$  et R<sub>4</sub> désigne un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> en particulier méthyle ou  $m=1$  et R<sub>5</sub>

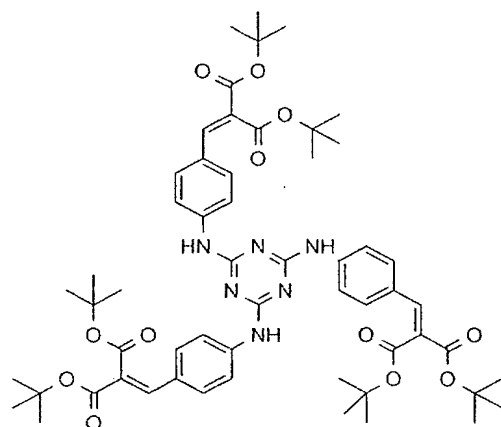
15 désigne un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> en particulier méthyle et

(b) R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> désignent un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> et plus particulièrement méthyle.

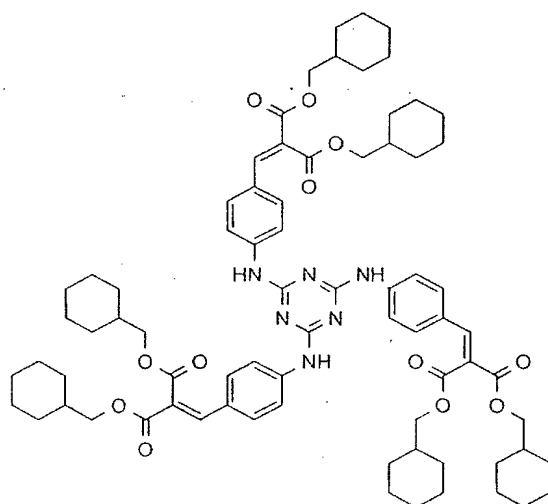
Parmi les composés de formule (I) plus particulièrement préférés, on citera ceux choisis parmi les composés de formules (1) à (5) suivantes :

20

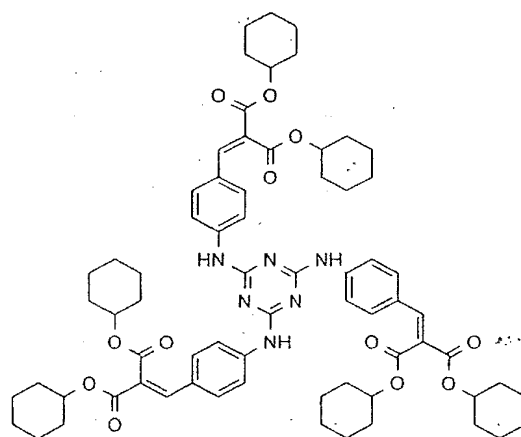




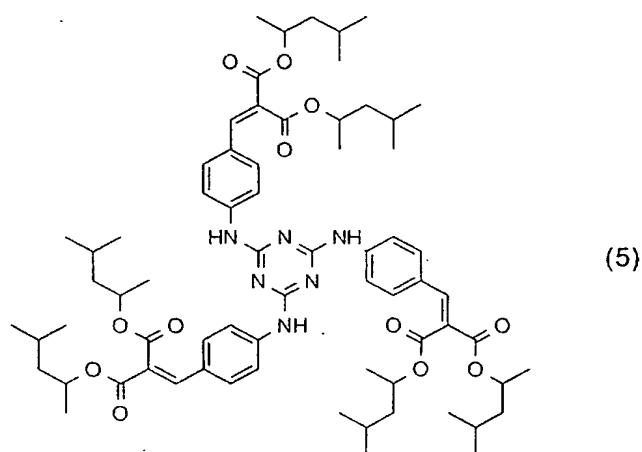
(2)



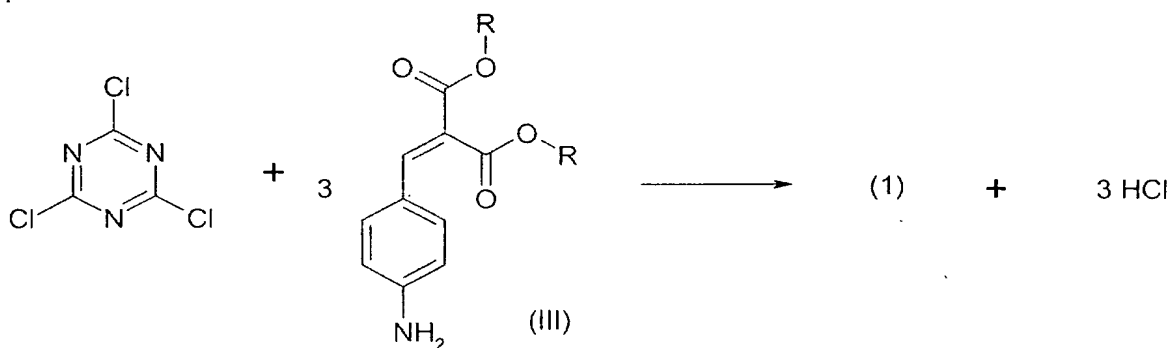
(3)



(4)



Les dérivés de formule (I) peuvent être obtenus selon le schéma (A) suivant :



dans laquelle R a la définition de la formule (I) ci-dessus.

Les réactions ci-dessus peuvent être effectuées éventuellement en présence d'un solvant (par exemple : toluène, xylène ou acétone/eau), à une température comprise entre 0°C et 250°C, plus particulièrement entre 5°C et 150°C.

Les composés de formule (III) peuvent être préparés selon des méthodes connues décrites dans les brevets FR 2 151 503 ou FR 2 385 685.

Les composés de formule (I) sont généralement présents dans la composition de l'invention dans des proportions comprises entre 0,01 % et 20 % en poids, de préférence entre 0,1 % et 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

Les compositions conformes à l'invention peuvent comporter en plus d'autres filtres UV organiques ou inorganiques complémentaires actifs dans l'UVA et/ou

l'UVB hydrosolubles ou liposolubles ou bien insolubles dans les solvants cosmétiques couramment utilisés.

Les filtres organiques complémentaires sont notamment choisis parmi les  
5 anthranilates ; les dérivés cinnamiques ; les dérivés de dibenzoylméthane ; les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre ; les dérivés de triazine autres que ceux de l'invention tels que ceux décrits dans les demandes de brevet US 4367390, EP863145, EP517104, EP570838, EP796851, EP775698, EP878469, EP933376, EP507691, EP507692, EP790243, EP944624 ; les  
10 dérivés de la benzophénone ; les dérivés de  $\beta,\beta$ -diphénylacrylate ; les dérivés de benzotriazole ; les dérivés de benzalmalonate ; les dérivés de benzimidazole ; les imidazolines ; les dérivés bis-benzoazole tels que décrits dans les brevets EP669323 et US 2,463,264 ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque (PABA) ; les dérivés de méthylène bis-(hydroxyphényl  
15 benzotriazole) tels que décrits dans les demandes US 5,237,071, US 5,166,355, GB2303549, DE 197 26 184 et EP893119 ; les polymères filtres et silicones filtres tels que ceux décrits notamment dans la demande WO-93/04665 ; les dimères dérivés d' $\alpha$ -alkylstyrène tels que ceux décrits dans la demande de brevet DE19855649 ; les 4,4-diarylbutadiènes tels que décrits  
20 dans les demandes EP0967200, DE19746654, DE19755649, EP-A-1008586, EP1133980 et EP133981 et leurs mélanges.

Comme exemples de filtres organiques complémentaires, on peut citer ceux désignés ci-dessous sous leur nom INCI :

25

Dérivés de l'acide para-aminobenzoïque :

PABA,

Ethyl PABA,

Ethyl Dihydroxypropyl PABA,

30 Ethylhexyl Diméthyl PABA vendu notamment sous le nom « ESCALOL 507 » par ISP,

Glyceryl PABA,

PEG-25 PABA vendu sous le nom « UVINUL P25 » par BASF,

35 Dérivés salicyliques :

Homosalate vendu sous le nom « Eusolex HMS » par Rona/EM Industries,

Ethylhexyl Salicylate vendu sous le nom « NEO HELIOPAN OS » par HAARMANN et REIMER,

Dipropylenglycol Salicylate vendu sous le nom « DIPSAL » par SCHER,  
TEA Salicylate, vendu sous le nom « NEO HELIOPAN TS » par HAARMANN et  
REIMER,

5 Dérivés du dibenzoylméthane :

Butyl Methoxydibenzoylmethane vendu notamment sous le nom commercial  
« PARSOL 1789 » par HOFFMANN LA ROCHE,  
Isopropyl Dibenzoylmethane,

10 Dérivés cinnamiques :

Ethylhexyl Methoxycinnamate vendu notamment sous le nom commercial  
« PARSOL MCX » par HOFFMANN LA ROCHE,  
Isopropyl Methoxy cinnamate,  
Isoamyl Methoxy cinnamate vendu sous le nom commercial « NEO HELIOPAN  
E 1000 » par HAARMANN et REIMER,  
Cinoxate, DEA Methoxycinnamate, Diisopropyl Methylcinnamate,  
Glyceryl Ethylhexanoate Dimethoxycinnamate

Dérivés de  $\beta,\beta'$ -diphénylacrylate :

20 Octocrylene vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL N539 » par  
BASF,  
Etocrylene, vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL N35 » par  
BASF,

25 Dérivés de la benzophénone :

Benzophenone-1 vendu sous le nom commercial « UVINUL 400 » par BASF,  
Benzophenone-2 vendu sous le nom commercial « UVINUL D50 » par BASF  
Benzophenone-3 ou Oxybenzone, vendu sous le nom commercial « UVINUL  
M40 » par BASF,  
30 Benzophenone-4 vendu sous le nom commercial « UVINUL MS40 » par BASF,  
Benzophenone-5  
Benzophenone-6 vendu sous le nom commercial « Helisorb 11 » par Norquay  
Benzophenone-8 vendu sous le nom commercial « Spectra-Sorb UV-24 » par  
American Cyanamid  
35 Benzophenone-9 vendu sous le nom commercial « UVINUL DS-49 » par BASF,  
Benzophenone-12  
2-(4-diethylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate de n-hexyle.

Dérivés du benzylidène camphre :

- 3-Benzylidene camphor fabriqué sous le nom « MEXORYL SD » par CHIMEX,  
4-Methylbenzylidene camphor vendu sous le nom « EUSOLEX 6300 » par  
5 MERCK ,  
Benzylidene Camphor Sulfonic Acid fabriqué sous le nom « MEXORYL SL » par  
CHIMEX,  
Camphor Benzalkonium Methosulfate fabriqué sous le nom « MEXORYL SO »  
par CHIMEX,  
10 Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid fabriqué sous le nom « MEXORYL  
SX » par CHIMEX,  
Polyacrylamidomethyl Benzylidene Camphor fabriqué sous le nom « MEXORYL  
SW » par CHIMEX,

15 Dérivés du phenyl benzimidazole :

- Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid vendu notamment sous le nom commercial  
« EUSOLEX 232 » par MERCK,  
Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetra-sulfonate vendu sous le nom  
commercial commercial « NEO HELIOPAN AP » par HAARMANN et REIMER,

20

Dérivés de la triazine :

- Anisotriazine vendu sous le nom commercial « TINOSORB S » par CIBA  
GEIGY,  
Ethylhexyl triazone vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL  
25 T150 » par BASF,  
Diethylhexyl Butamido Triazone vendu sous le nom commercial « UVASORB  
HEB » par SIGMA 3V,

Dérivés du phenyl benzotriazole :

- 30 Drometrizole Trisiloxane vendu sous le nom « Silatrizole » par RHODIA CHIMIE  
Méthylène bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphénol, vendu sous forme solide  
sous le nom commercial « MIXXIM BB/100 » par FAIRMOUNT CHEMICAL ou  
sous forme micronisé en dispersion aqueuse sous le nom commercial  
« TINOSORB M » par CIBA SPECIALTY CHEMICALS,

35

Dérivés anthraniliques :

- Menthyl anthranilate vendu sous le nom commercial commercial « NEO  
HELIOPAN MA » par HAARMANN et REIMER,



Dérivés d'imidazolines :

Ethylhexyl Dimethoxybenzylidene Dioxoimidazoline Propionate,

5 Dérivés du benzalmalonate :

Polyorganosiloxanes à fonction benzalmalonate tels que le Polysilicone-15 vendu sous la dénomination commerciale « PARSOL SLX » par HOFFMANN LA ROCHE

10 Dérivés de 4,4-diarylbutadiène :

-1,1-dicarboxy (2,2'-diméthyl-propyl)-4,4-diphénylbutadiène et leurs mélanges.

Les filtres UV organiques complémentaires préférentiels sont choisis parmi

## 15 Ethylhexyl Salicylate,

Ethylhexyl Methoxycinnamate

Butyl Methoxydibenzoylmethane

Octocrylene,

Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid,

## 20 Benzophenone-3,

Benzophenone-4,

Benzophenone-5,

2-(4-diethylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate de n-hexyle.

4-Methylbenzylidene camphor,

## 25 Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid,

Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetra-sulfonate,

Anisotriazine,

Ethylhexyl triazone,

Diethylhexyl Butamido Triazone,

## 30 Methylène bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphénol

Drometrizole Trisiloxane

Polysilicone-15

1,1-dicarboxy (2,2'-diméthyl-propyl)-4,4-diphénylbutadiène

et leurs mélanges.

## 35

Les filtres complémentaires inorganiques sont choisis parmi des pigments ou bien encore des nanopigments (taille moyenne des particules primaires: généralement entre 5 nm et 100 nm, de préférence entre 10 nm et 50 nm)

d'oxydes métalliques enrobés ou non comme par exemple des nanopigments d'oxyde de titane (amorphe ou cristallisé sous forme rutil et/ou anatase), de fer, de zinc, de zirconium ou de cérium qui sont tous des agents photoprotecteurs UV bien connus en soi. Des agents d'enrobage classiques  
5 sont par ailleurs l'alumine et/ou le stéarate d'aluminium. De tels nanopigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non enrobés, sont en particulier décrits dans les demandes de brevets EP518772 et EP518773.

Les filtres UV complémentaires conformes à l'invention sont généralement  
10 présents dans les compositions selon l'invention dans des proportions allant de 0,01 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition, et de préférence allant de 0,1 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

15 Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent contenir en outre des agents de bronzage et/ou de brunissage artificiel de la peau (agents autobronzants) tels que la dihydroxyacétone (DHA).

Les compositions conformes à la présente invention peuvent comprendre en  
20 outre des adjuvants cosmétiques classiques notamment choisis parmi les corps gras, les solvants organiques, les épaississants ioniques ou non ioniques, les adoucissants, les humectants, les antioxydants, les hydratants, les desquamants, les agents anti-radicalaires, les agents antipollution, les antibactériens, les agents anti-inflammatoires, les dépigmentants, les pro-  
25 pigmentants, les opacifiants, les stabilisants, les émoullients, les silicones, les agents anti-mousse, les agents répulsifs contre les insectes, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs anioniques, cationiques, non-ioniques, zwitterioniques ou amphotères, les antagonistes de substance P, les antagonistes de substance CGRP, les charges, les pigments, les polymères,  
30 les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants ou tout autre ingrédient habituellement utilisé dans le domaine cosmétique et/ou dermatologique.

Les corps gras peuvent être constitués par une huile ou une cire ou leurs mélanges. Par huile, on entend un composé liquide à température ambiante.  
35 Par cire, on entend un composé solide ou substantiellement solide à température ambiante, et dont le point de fusion est généralement supérieur à 35°C.

5 d'oxydes métalliques enrobés ou non comme par exemple des nanopigments d'oxyde de titane (amorphe ou cristallisé sous forme rutil et/ou anatase), de fer, de zinc, de zirconium ou de cérium et leurs mélanges qui sont tous des agents photoprotecteurs UV bien connus en soi. Des agents d'enrobage classiques sont par ailleurs l'alumine et/ou le stéarate d'aluminium. De tels nanopigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non enrobés, sont en particulier décrits dans les demandes de brevets EP518772 et EP518773.

10 Les filtres UV complémentaires conformes à l'invention sont généralement présents dans les compositions selon l'invention dans des proportions allant de 0,01 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition, et de préférence allant de 0,1 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

15 Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent contenir en outre des agents de bronzage et/ou de brunissage artificiel de la peau (agents autobronzants) tels que la dihydroxyacétone (DHA).

20 Les compositions conformes à la présente invention peuvent comprendre en outre des adjuvants cosmétiques classiques notamment choisis parmi les corps gras, les solvants organiques, les épaississants ioniques ou non ioniques, les adoucissants, les humectants, les antioxydants, les hydratants, les desquamants, les agents anti-radicalaires, les agents antipollution, les antibactériens, les agents anti-inflammatoires, les dépigmentants, les pro-  
25 pigmentants, les opacifiants, les stabilisants, les émoullients, les silicones, les agents anti-mousse, les agents répulsifs contre les insectes, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs anioniques, cationiques, non-ioniques, zwitterioniques ou amphotères, les antagonistes de substance P, les antagonistes de substance CGRP, les charges, les pigments, les polymères,  
30 les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants ou tout autre ingrédient habituellement utilisé dans le domaine cosmétique et/ou dermatologique.

Les corps gras peuvent être constitués par une huile ou une cire ou leurs mélanges. Par huile, on entend un composé liquide à température ambiante.  
35 Par cire, on entend un composé solide ou substantiellement solide à température ambiante, et dont le point de fusion est généralement supérieur à 35°C.

Parmi les huiles pouvant rentrer dans la composition de la phase grasse, on peut notamment citer :

- les huiles minérales telles que l'huile de paraffine et l'huile de vaseline,
- les huiles d'origine animale telles que le perhydrosqualène,
- 5       - les huiles d'origine végétale telles que l'huile d'amande douce, l'huile d'avocat, l'huile de ricin, l'huile d'olive, l'huile de jojoba, l'huile de sésame, l'huile d'arachide, l'huile de pépins de raisin, l'huile de colza, l'huile de coprah, l'huile de noisette, le beurre de karité, l'huile de palme, l'huile de noyau d'abricot, l'huile de calophyllum, l'huile de son de riz, l'huile de germes de maïs, l'huile de germes de blé, l'huile de soja, l'huile de tournesol, l'huile d'onagre, l'huile de carthame, l'huile de passiflore et l'huile de seigle,
- 10       - les huiles synthétiques telles que l'huile de purcellin, les esters comme par exemple le myristate de butyle, le myristate d'isopropyle, le myristate de cétyle, le palmitate d'isopropyle, l'adipate d'isopropyle, l'adipate d'éthylhécyle, le stéarate de butyle, le stéarate d'héxadécyle, le stéarate d'isopropyle, le stéarate d'octyle, le stéarate d'isocétyle, l'oléate de décyle, le laurate d'hécyle, le dicaprylate de propylène glycol et les esters dérivés d'acide lanolique tels que le lanolate d'isopropyle, le lanolate d'isocétyle, les isoparaffines et les poly-a-oléfines.

20       Comme autres huiles utilisables dans les compositions selon l'invention, on peut encore citer les benzoates d'alcools gras en C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> (Finsolv TN de FINETEX), les éthers, les dérivés lipophiles d'acide aminé tels que le N-lauroylsarcosinate d'isopropyl (Eldew SL-205 d'Ajinomoto), les alcools gras tels que l'alcool laurique, cétylique, myristique, stéarique, palmitique, oléique ainsi que le 2-octyldodécanol, les acétylglycérides, les octanoates et décanoates d'alcools et de polyalcools tels que ceux de glycol et de glycérol, les ricinoléates d'alcools et de polyalcools tels que ceux de cétyle, les triglycérides d'acides gras tels que les triglycérides caprylique/caprique, les triglycérides d'acides gras saturés en C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>, les huiles fluorées et perfluorées, la lanoline, la lanoline hydrogénée, la lanoline acétylée et enfin les huiles de silicones, volatiles ou non.

Bien entendu, la phase grasse peut également contenir un ou plusieurs adjuvants cosmétiques lipophiles classiques, comme par exemple des cires, des gélifiants lipophiles, des tensio-actifs, des particules organiques ou minérales, et notamment ceux qui sont déjà utilisés de manière habituelle dans la fabrication et l'obtention des compositions cosmétiques antisolaires.

Comme composés cireux, on peut citer la paraffine, la cire de carnauba, la cire d'abeille, l'huile de ricin hydrogénée.

Parmi les solvants organiques, on peut citer les alcools et polyols inférieurs.

5 Ces derniers peuvent être choisis parmi les glycols et les éthers de glycol comme l'éthylène glycol, le propylène glycol, le butylène glycol, le dipropylène glycol ou le diéthylène glycol.

10 Les épaississants peuvent être choisis notamment parmi les polymères acryliques réticulés comme les Carbomer, les polymères réticulés acrylates/C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>alkylacrylates du type Pemulen ou le polyacrylate-3 vendu sous le nom VISCOPHOBE DB 1000 par Amerchol ; les polyacrylamides tels que l'émulsion polyacrylamide, C<sub>13</sub>-C<sub>14</sub> isoparaffine et laureth-7 vendue sous le nom SEPIGEL 305 par SEPPIC, les homopolymères ou copolymères d'AMPS tel  
15 l'HOSTACERIN AMPS vendu par CLARIANT, les gommages de guar et celluloses modifiées ou non telles que la gomme de guar hydroxypropylée, la méthylhydroxyéthylcellulose et l'hydroxypropylméthyl cellulose, la gomme de xanthane, les silices nanométriques de type Aerosil.

20 Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires cités ci-dessus et/ou leurs quantités de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement aux composés conformes à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

25 Les compositions selon l'invention peuvent être préparées selon les techniques bien connues de l'homme de l'art, en particulier celles destinées à la préparation d'émulsions de type huile-dans-eau ou eau-dans-huile.

30 Cette composition peut se présenter en particulier sous forme d'émulsion, simple ou complexe (H/E, E/H, H/E/H ou E/H/E) telle qu'une crème, un lait, ou sous la forme d'un gel ou d'un gel crème, sous la forme d'une lotion, d'une huile, de poudre, de bâtonnet solide et éventuellement être conditionnée en aérosol et se présenter sous forme de mousse ou de spray.

35 De préférence, les compositions selon l'invention se présentent sous la forme d'une émulsion huile-dans-eau ou eau-dans huile.

Lorsqu'il s'agit d'une émulsion, la phase aqueuse de celle-ci peut comprendre une dispersion vésiculaire non ionique préparée selon des procédés connus (Bangham, Standish and Watkins. J. Mol. Biol. 13, 238 (1965), FR 2 315 991 et FR 2 416 008).

5

Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est utilisée pour le soin de l'épiderme humain, elle peut se présenter sous forme de suspension ou de dispersion dans des solvants ou des corps gras, sous forme de dispersion vésiculaire non ionique ou encore sous forme d'émulsion, de préférence de type  
10 huile-dans-eau, telle qu'une crème ou un lait, sous forme de pommade, de gel, de gel crème, d'huile solaire, de bâtonnet solide, de poudre, de mousse aérosol ou de spray.

Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est utilisée pour le soin des  
15 cheveux, elle peut se présenter sous forme de shampooing, de lotion, de gel, d'émulsion, de dispersion vésiculaire non ionique et constituer par exemple une composition à rincer, à appliquer avant ou après shampooing, avant ou après coloration ou décoloration, avant, pendant ou après permanente ou défrisage, une lotion ou un gel coiffants ou traitants, une lotion ou un gel pour le brushing  
20 ou la mise en plis, une composition de permanente ou de défrisage, de coloration ou décoloration des cheveux.

Lorsque la composition est utilisée comme produit de maquillage des ongles, des lèvres, des cils, des sourcils ou de la peau, tel que crème de traitement de  
25 l'épiderme, fond de teint, bâton de rouge à lèvres, fard à paupières, fard à joues, mascara ou ligneur encore appelé "eye liner", elle peut se présenter sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse, comme des émulsions huile dans eau ou eau dans huile, des dispersions vésiculaires non ioniques ou encore des suspensions.

30

A titre indicatif, pour les formulations antisolaires conformes à l'invention qui présentent un support de type émulsion huile-dans-eau, la phase aqueuse (comprenant notamment les filtres hydrophiles) représente généralement de 50 à 95% en poids, de préférence de 70 à 90% en poids, par rapport à l'ensemble  
35 de la formulation, la phase huileuse (comprenant notamment les filtres lipophiles) de 5 à 50% en poids, de préférence de 10 à 30% en poids, par rapport à l'ensemble de la formulation, et le ou les (co)émulsionnant(s) de 0,5 à

20% en poids, de préférence de 2 à 10% en poids, par rapport à l'ensemble de la formulation.

5 Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous forme de lotions fluides vaporisables conformes à l'invention et être appliquées sur la peau ou les cheveux sous forme de fines particules au moyen de dispositifs de pressurisation. Les dispositifs conformes à l'invention sont bien connus de l'homme de l'art et comprennent les pompes non-aérosols ou "atomiseurs", les réceptacles aérosols comprenant un propulseur ainsi que les pompes aérosols  
10 utilisant l'air comprimé comme propulseur. Ces derniers sont décrits dans les brevets US 4,077,441 et US 4,850,517 (faisant partie intégrante du contenu de la description).

15 Les compositions conditionnées en aérosol conformes à l'invention contiennent en général des agents propulseurs conventionnels tels que par exemple les composés hydrofluorés le dichlorodifluorométhane, le difluoroéthane, le diméthyléther, l'isobutane, le n-butane, le propane, le trichlorofluorométhane. Ils sont présents de préférence dans des quantités allant de 15 à 50% en poids par rapport au poids total de la composition.

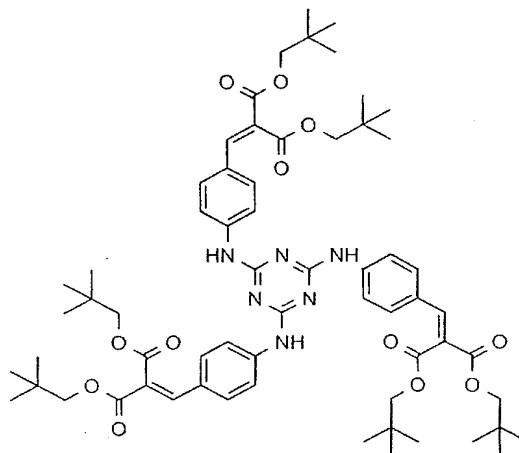
20 Un autre objet de l'invention est l'utilisation d'un composé de formule (I) tel que définie ci-dessus dans une composition cosmétique ou dermatologique comme agent filtrant les radiations UV.

25 Un autre objet de l'invention est l'utilisation d'un composé de formule (I) tel que définie ci-dessus dans une composition cosmétique comme agent de contrôle de la variation de la couleur de la peau due aux rayonnements UV.

30 Un autre objet de l'invention est l'utilisation d'un composé de formule (I) tel que définie précédemment comme agent photostabilisant de polymères synthétiques tels que les matières plastiques ou de verres en particulier des verres de lunettes ou des lentilles de contact.

35 Des exemples concrets, mais nullement limitatifs, illustrant l'invention, vont maintenant être donnés.

**EXEMPLE 1 : Préparation du 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de dinéopentyle)-s-triazine :**



5 **Première étape : préparation du malonate de dinéopentyle :**

Dans un réacteur surmonté par un Dean Stark, on porte au reflux pendant 3 heures l'acide malonique (40 g, 0,38 mole) et l'alcool néopentyle (77,5 g, 0,88 mole) dans 110 ml de toluène en présence de 0,2 ml d'acide sulfurique concentré. L'eau formée est éliminée par azéotropie. La phase organique est lavée 3 fois à l'eau et est séchée sur sulfate de sodium. Après filtration et évaporation du solvant sous vide, on obtient 88 g (Rendement 94%) du malonate de dinéopentyle sous forme d'une huile incolore et utilisée telle quelle dans l'étape suivante.

15 **Deuxième étape : préparation du 4-nitrobenzalmalonate de dinéopentyle :**

Dans un ballon équipé d'un Dean Stark surmonté d'un réfrigérant et sous barbotage d'azote, on place le p-nitro benzaldéhyde (49,5 g, 0,33 mole) et le malonate de dinéopentyle (80 g, 0,33 mole) dans 200 ml de toluène. On y ajoute le catalyseur préparé par avance, l'acide acétique (2 ml) et la pipéridine (3,3 ml) en suspension dans 2 ml de toluène. On porte le mélange sous agitation au reflux pendant 5 heures et élimine par l'intermédiaire du Dean Stark l'eau formée. Deux rajouts des mêmes quantités de catalyseur ont été nécessaires.

On verse le mélange réactionnel refroidi dans l'eau et extrait au dichlorométhane. La phase organique est lavée à l'eau, puis séchée et concentrée sous pression réduite jusqu'à un volume de 150 ml. On y ajoute 50 ml d'isopropanol et laisse cristalliser. Le solide obtenu est filtré et recristallisé



dans l'isopropanol. On obtient ainsi 68 g (Rendement 55%) de 4-nitrobenzalmalonate de dinéopentyle sous forme de cristaux beige clair et utilisés tel quel dans l'étape suivante.

5 Troisième étape : préparation du 4-aminobenzalmalonate de dinéopentyle :

Sous agitation et barbotage d'azote, on disperse le dérivé de l'étape précédente (67 g, 0,178 mole) dans 80 ml d'acide acétique. On y ajoute 120 ml d'eau. Le mélange est chauffé à 50°C. On y ajoute le fer (107g) par portions sans dépasser une température de 55°C (temps d'introduction 1 heure). Ensuite, on ajoute goutte à goutte de l'acide acétique (120 ml) sans dépasser une température de 55°C (temps d'introduction 2 heures). On chauffe 4 heures de plus à 55°C. On refroidit, ajoute de l'eau et extrait au dichlorométhane. La phase organique est lavée à l'eau, avec une solution saturée de bicarbonate de sodium, à l'eau puis est séchée sur sulfate de sodium. Après concentration sous pression réduite, on obtient un solide jaune. On le recristallise dans un mélange d'heptane et de dichloro-1,2 éthane. On obtient ainsi 43 g (Rendement 69%) de 4-aminobenzalmalonate de dinéopentyle sous forme de cristaux jaunes fibreux et utilisés tel quel dans l'étape suivante.

20

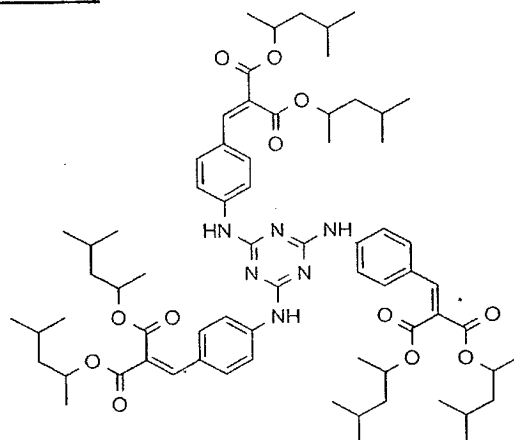
Quatrième étape : préparation du dérivé de l'exemple 1 :

Le dérivé précédent (42 g, 0,12 mole) est dispersé dans 600 ml de toluène sous barbotage d'azote. On porte le mélange à 70°C et on coule goutte à goutte une solution de chlorure de cyanuryle (7,5g, 0,04 mole) dans 100ml de toluène. On chauffe ensuite à 90°C pendant 2 heures sous dégazage d'azote. Après refroidissement, la phase organique est lavée à l'eau puis par une solution aqueuse de bicarbonate de sodium. On concentre sous pression réduite. Le résidu obtenu est solubilisé dans un mélange 1,2-dichloroéthane 98 : isopropanol 2. On obtient après une filtration rapide sur lit de silice et évaporation des solvants et séchage 43 g (Rendement 97%) du dérivé de l'exemple 1 sous forme d'une poudre jaune pâle amorphe :

Pf : 95-150°C,

35 UV (Ethanol)  $\lambda_{\max} = 356 \text{ nm}$  ;  $\varepsilon_{\max} = 109\,810$  ;  $E_{1\%} = 956$ .

**EXEMPLE 2 : Préparation du 2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de 1,3-diméthylbutyle)-s-triazine :**



**Première étape : préparation du malonate de 1,3-diméthylbutyle :**

5

Dans un réacteur surmonté par un Dean Stark, on porte au reflux pendant 2 heures l'acide malonique (72,8 g, 0,7 mole) et l'alcool 2-méthyl-4-pentanol (286 g, 2,8 mole) dans 200 ml de toluène en présence de 1,8 ml d'acide sulfurique concentré. L'eau formée est éliminée par azeotropie. La phase organique est lavée 3 fois à l'eau et est séchée sur sulfate de sodium. On filtre et on évapore le solvant. Le produit obtenu distille à 147°C sous 20 hPa. On obtient 160 g (Rendement 79 %) du malonate de 1,3-diméthylbutyle sous forme d'une huile incolore qui est utilisée telle quelle dans l'étape suivante.

10

**Deuxième étape : préparation du 4-nitrobenzalmalonate de 1,3-diméthylbutyle :**

15

Dans un ballon équipé d'un Dean Stark surmonté d'un réfrigérant et sous barbotage d'azote, on place le p-nitro benzaldéhyde (49,9 g, 0,33 mole) et le malonate de 1,3-diméthylbutyle (90 g, 0,33 mole) dans 150 ml de toluène. On y ajoute le catalyseur préparé par avance, l'acide acétique (1,9 ml) et la pipéridine (3,3 ml) en suspension dans 4 ml de toluène. On porte le mélange sous agitation au reflux pendant 7 heures 30 minutes et élimine par l'intermédiaire du Dean Stark l'eau formée. Deux rajouts des mêmes quantités de catalyseur ont été nécessaires. On verse le mélange réactionnel refroidi dans l'eau et extrait au dichlorométhane. La phase organique est lavée à l'eau, puis séchée et concentrée sous pression réduite. L'huile marron rouge obtenue est chromatographiée sur colonne de silice (éluant : Heptane/EtOAc 97:3). On récupère 56,8 g (Rendement 43%) des fractions propres de 4-

20

25

nitrobenzalmalonate de 1,3-diméthylbutyle sous forme d'une huile jaune et utilisée telle quelle dans l'étape suivante.

Troisième étape : préparation du 4-aminobenzalmalonate de 1,3-diméthylbutyle

5

Sous agitation et barbotage d'azote, on disperse le dérivé de l'étape précédente (56,8 g, 0,14 mole) dans 80 ml d'acide acétique. On y ajoute 115 ml d'eau. Le mélange est chauffé à 50°C. On y ajoute le fer (78,2 g, 1,4 mole) par portions sans dépasser une température de 55°C (temps d'introduction 1  
10 heure). Ensuite, on ajoute goutte à goutte de l'acide acétique (115 ml) sans dépasser une température de 55°C (temps d'introduction 2 heures). On chauffe 1 heure de plus à 55°C. On refroidit, ajoute de l'eau et extrait 2 fois au dichlorométhane. La phase organique est lavée à l'eau, avec une solution saturée de bicarbonate de sodium, à l'eau puis est séchée sur sulfate de  
15 sodium. Après concentration sous pression réduite, on obtient une huile marron rouge que l'on purifie par passage sur colonne de silice (éluant : Heptane/EtOAc 85 :15). On le recristallise dans un mélange d'heptane et de dichloro-1,2 éthane. On récupère 22,5 g (Rendement 43%) des fractions propres de 4-aminobenzalmalonate de 1,3-diméthylbutyle sous forme d'une  
20 huile orange et utilisée telle quelle dans l'étape suivante.

Quatrième étape : préparation du dérivé de l'exemple 2 :

Le chlorure de cyanuryle (2,6 g, 0,0141 mole) est dispersé à 0°C dans 20 ml de  
25 xylène. Une solution dans 120 ml de xylène du dérivé précédent (15,9 g, 0,0423 mole) y est ajouté goutte à goutte sous barbotage d'azote. On porte le mélange au reflux du xylène pendant 18 heures. Après refroidissement, la phase organique est lavée à l'eau. La phase organique est concentrée sous vide. Le résidu est repris dans le dichloro méthane. La phase organique est lavée par  
30 une solution aqueuse de bicarbonate de sodium puis à l'eau. On concentre sous pression réduite. Le résidu consistant des dérivés di et tri substitués est soumis à une séparation sur colonne de silice (éluant : Heptane/EtOAc 90 :10). On récupère 7,83 g (Rendement 46%) des fractions propres du dérivé de l'exemple 2 sous forme d'une poudre jaune pâle amorphe :

35

Pf 80-140 °C,

UV (Ethanol)

$\lambda_{\max} = 353 \text{ nm}$  ;  $\epsilon_{\max} = 110\,780$  ;  $E_{1\%} = 922$ .

**EXEMPLE DE FORMULATION DANS UNE EMULSION H/E**

DENOMINATION CHIMIQUE	Composition (g%)
REFERENCE COMMERCIALE - Fournisseur	
MELANGE MONO-STEARATE DE GLYCERYLE / STEARATE DE POLYETHYLENE GLYCOL (100 OE)	1
<b>SIMULSOL 165 - Seppic</b> ACIDE STEARIQUE	
<b>STEARINE TP 1200 PASTILLES - Stearinerie Dubois</b> POLY DIMETHYLSILOXANE	1.5
<b>200 FLUID 350 CS - Dow Corning</b> ALCOOL CETYLIQUE	0.5
<b>LANETTE 16 NF - Cognis</b> MELANGE CETYLSTEARYL GLUCOSIDE / ALCOOL CETYLSTEARYLIQUE	0.5
<b>MONTANOV 68 - Seppic</b> CONSERVATEUR	2
TRIETHANOLAMINE	1
<b>TRIETHANOLAMINE - BASF</b> TRIGLYCERIDE D'ACIDE CAPRIQUE / CAPRILIQUE	0.45
<b>MYRITOL 317 - Cognis</b> Composé de l'exemple 1	10
GLYCERINE	5
<b>PRICERINE 9091 - Uniquema</b> GOMME DE XANTHANE	5
<b>KELTROL T - CP kelco</b> COPOLYMERE ACIDE ACRYLIQUE / ACRYLATE D'ALKYLE (C10/C30) RETICULE	0.1
<b>PEMULEN TR-1 - Noveon</b> TRIETHANOLAMINE	0.12
<b>TRIETHANOLAMINE - BASF</b>	qs pH
EAU DEMINERALISEE	qsp 100g

**PHOTOSTABILITES COMPAREES ENTRE UN COMPOSE DE L'ART  
ANTERIEUR ET LE COMPOSE SELON L'INVENTION DE L'EXEMPLE 1.**

Produits testés :

5

2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-s-triazine = art intérieur  
(exemple 1 du brevet EP507691).

10

2,4,6-tris(4'-amino benzalmalonate de dinéopentyle)-s-triazine = Exemple 1  
selon l'invention.

15

Les deux produits ont été mis en solution à 5% en poids dans l'huile Miglyol 812.  
Environ 10 mg de solution huileuse sont étalés sur 10 cm<sup>2</sup> à la surface d'un  
disque creux de verre dépoli ; la quantité est déterminée par pesée.

20

Les films des solutions huileuses sont irradiés une heure à l'aide d'un si-  
mulateur solaire ORIEL (UVA = 14,2 mW/cm<sup>2</sup> ; UVB = 0,41 mW/cm<sup>2</sup>), puis  
extraits par 10 ml d'éthanol à 10% d'isopropanol et passage 5 min aux ultrasons.  
Les quantifications des produits sont faites par HPLC des extraits.

25

Conditions HPLC : colonne : UP5WOD-25QS, 250\*4.6 mm, 5 µm, Interchrom ;  
éluant : méthanol (exemple comparatif 1) et 96% de méthanol + 4% d'eau  
(exemple 1) ; Débit : 1 ml/mn ; volume injecté : 10 µl ; détection : Barrette de  
diodes ; tr (min) : 5.2 (exemple comparatif 1) et 14,9 (exemple 1).

30

Les taux de perte sont déterminés par comparaison des quantités de produit  
présent dans les échantillons irradiés et dans les témoins non irradiés préparés  
simultanément et traités de la même façon (moyennes sur 3 échantillons ;  
S = surface / mg solution) : % perte = 100 \* (S0 - S<sub>irr</sub>) / S0

**RESULTATS DE PHOTOSTABILITE**

Composés	Essai	% de disparition
Composé (art antérieur)	1	11
Composé (art antérieur)	2	10
Composé (art antérieur)	3	9
Exemple 1	4	3
Exemple 1	5	5
Exemple 1	6	4

35

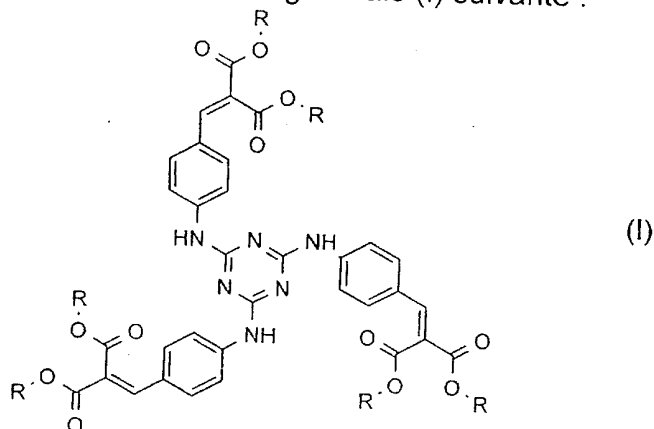
Composé de l'art antérieur : La perte dans le Miglyol est comprise entre 9 et 11%  
après une heure d'exposition au simulateur d'un film de 1mg/cm<sup>2</sup> de solution à  
5%.

40

Exemple 1 : La perte dans le Miglyol est comprise entre 3 et 5% après une heure  
d'exposition au simulateur d'un film de 1mg/cm<sup>2</sup> de solution à 5%.

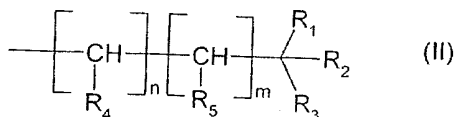
**REVENDICATIONS**

1. Composé répondant à la formule générale (I) suivante :



5 dans laquelle :

R, identiques ou différents, désignent un groupe de formule (II) :



dans laquelle :

10  $R_1$  et  $R_2$ , identiques ou différents représentent un groupe alkyle en  $C_1-C_8$ , linéaire ou ramifié,

$R_1$  et  $R_2$  peuvent former un cycle en  $C_5-C_8$ , éventuellement substitué par 1, 2 ou 3 groupements alkyle(s) en  $C_1-C_4$ , linéaire(s) ou ramifié(s) ;

$R_3$ ,  $R_4$  et  $R_5$ , identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en  $C_1-C_4$ , linéaire ou ramifié ;

15 n vaut 0 ou 1 ;

m vaut 0 ou 1 ;

sous réserve que :

(i) lorsque  $n = 1$  et  $R_4$  désigne l'hydrogène alors m est égal à 0 et ,

20 (ii) lorsque  $R_1$  et  $R_2$  forment un cycle en  $C_5-C_8$  alors la somme  $n+m$  est différente de 2.

2. Composé selon la revendication 1, où les deux conditions suivantes sont réunies :

(a)  $n=m=0$  et

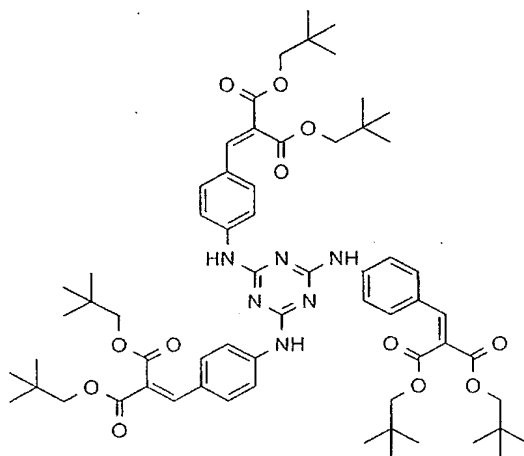
(b)  $R_1, R_2, R_3$  désignent un alkyle en  $C_1-C_4$  ou bien  $R_3$  désigne hydrogène et  $R_1$  et  $R_2$  forment un cycle en  $C_5-C_8$  éventuellement substitué par 1 ou deux radicaux alkyle en  $C_1-C_4$ .

3. Composé selon la revendication 1, où les deux conditions suivantes sont réunies :

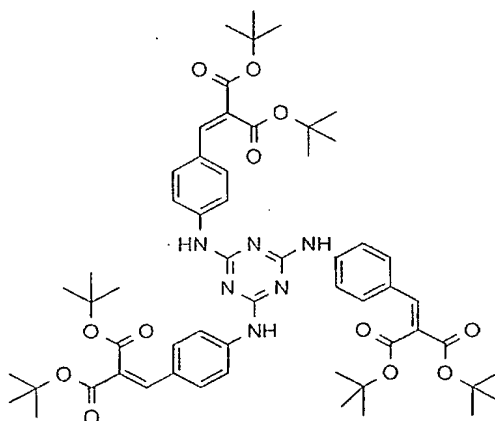
10 (a)  $n=1$  et  $R_4$  désigne un alkyle en  $C_1-C_4$  ou  $m=1$  et  $R_5$  désigne un alkyle en  $C_1-C_4$  et

(b)  $R_1$  et  $R_2$  désignent un alkyle en  $C_1-C_4$ .

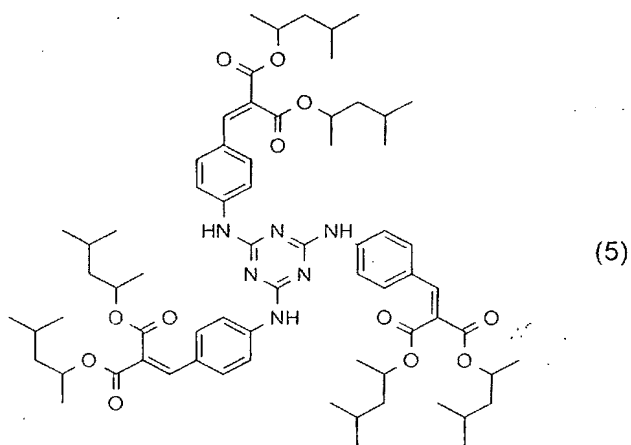
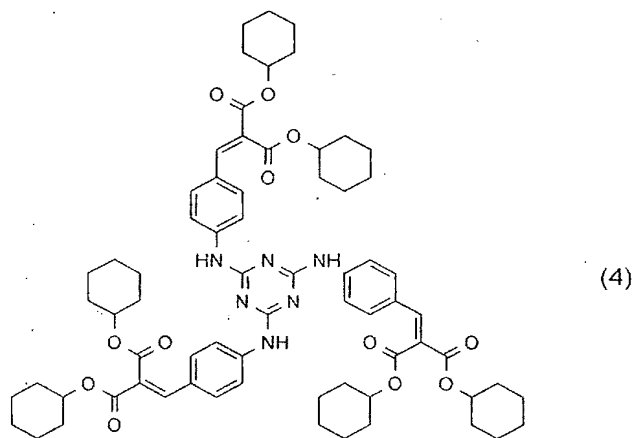
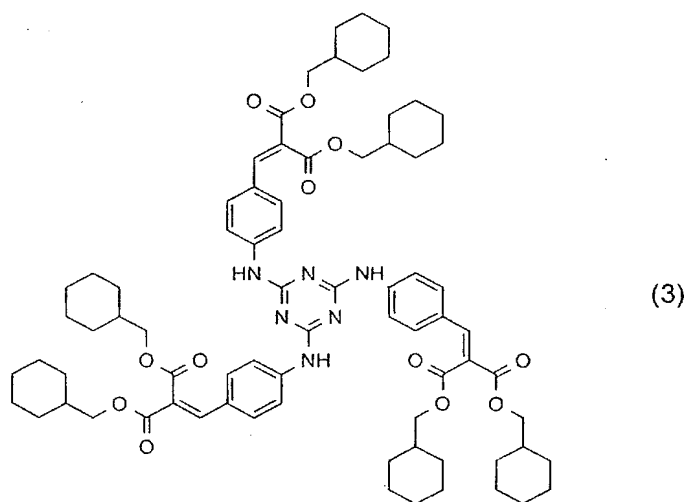
15 4. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, choisi parmi les composés suivants :



(1)



(2)



5

5. Composition cosmétique ou dermatologique, destinée à la photoprotection des matières kératiniques, caractérisée par le fait qu'elle contient dans un support cosmétiquement acceptable au moins un composé de formule (I) tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 4.



6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que le composé de formule (I) est présent dans la composition à une teneur allant de 0,01 à 20 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence allant de 0,1 % à 10 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

5

7. Composition selon la revendication 5 ou 6, caractérisée par le fait que ledit support cosmétiquement acceptable se présente sous la forme d'une émulsion de type huile-dans-eau ou eau-dans-huile.

10

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre un ou plusieurs filtres organiques ou inorganiques complémentaires actifs dans l'UV-A et/ou UV-B.

15

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que lesdits filtres organiques complémentaires sont choisis parmi les anthranilates ; les dérivés cinnamiques ; les dérivés de dibenzoylméthane ; les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre ; les dérivés de triazine autres que ceux définies dans les revendications précédentes ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés de  $\beta,\beta$ -diphénylacrylate ; les dérivés de benzotriazole ; les dérivés de benzalmalonate ; les dérivés de benzimidazole ; les imidazolines ; les dérivés bis-benzoazolyle ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque (PABA) ; les dérivés de méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) ; les polymères filtres et silicones filtres ; les dimères dérivés d' $\alpha$ -alkylstyrène ; les 4,4-diarylbutadiènes et leurs mélanges.

25

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que lesdits filtres organiques complémentaires sont choisis parmi

Ethylhexyl Salicylate,

Ethylhexyl Methoxycinnamate

30

Butyl Methoxydibenzoylmethane

Octocrylene,

Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid,

Benzophenone-3,

Benzophenone-4,

35

Benzophenone-5,

2-(4-diethylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate de n-hexyle.

4-Methylbenzylidene camphor,

Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid,

- Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetra-sulfonate,  
2,4,6-tris-(4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-s-triazine  
Anisotriazine,  
Ethylhexyl triazone,  
5 Diethylhexyl Butamido Triazone,  
Méthylène bis-Benzotriazolyl Tetraméthylbutylphénol  
Drometrizole Trisiloxane  
Polysilicone-15  
1,1-dicarboxy (2,2'-diméthyl-propyl)-4,4-diphénylbutadiène  
10 et leurs mélanges.

11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que les filtres complémentaires inorganiques sont des pigments ou des nanopigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non.

15

12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que lesdits pigments ou nanopigments sont choisis parmi les oxydes de titane, de zinc, de fer, de zirconium, de cérium et leurs mélanges, enrobés ou non.

20 13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un agent de bronzage et/ou de brunissage artificiel de la peau.

25 14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée par le fait qu'elle comprend en outre au moins un adjuvant choisi parmi les corps gras, les solvants organiques, les épaississants ioniques ou non ioniques, les adoucissants, les humectants, les antioxydants, les hydratants, les desquamants, les agents anti-radicalaires, les agents antipollution, les antibactériens, les agents anti-inflammatoires, les dépigmentants, les pro-  
30 pigmentants, les opacifiants, les stabilisants, les émoullients, les silicones, les agents anti-mousse, les agents répulsifs contre les insectes, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs anioniques, cationiques, non-ioniques, zwitterioniques ou amphotères, les antagonistes de substance P, les antagonistes de substance CGRP, les charges, les pigments, les polymères,  
35 les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition protectrice de l'épiderme humain ou

d'une composition antisolaire et qu'elle se présente sous forme d'une dispersion vésiculaire non ionique, d'une émulsion, en particulier d'une émulsion de type huile-dans-eau, d'une crème, d'un lait, d'un gel, d'un gel crème, d'une suspension, d'une dispersion, d'une huile, d'une poudre, d'un bâtonnet solide, 5 d'une mousse ou d'un spray.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition de maquillage des cils, des sourcils, des ongles ou de la peau et qu'elle se présente sous forme solide ou 10 pâteuse, anhydre ou aqueuse, d'une émulsion, d'une suspension ou d'une dispersion.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée par le fait qu'il s'agit d'une composition destinée à la protection des 15 cheveux contre les rayons ultraviolets et qu'elle se présente sous la forme d'un shampooing, d'une lotion, d'un gel, d'une émulsion, d'une dispersion vésiculaire non ionique.

18. Utilisation d'un composé de formule (I) tel que défini dans l'une quelconque 20 des revendications 1 à 4 dans une composition cosmétique ou dermatologique comme agent filtrant les radiations UV.

19. Utilisation d'un composé de formule (I) tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans une composition cosmétique comme agent de 25 contrôle de la variation de la couleur de la peau due aux rayonnements UV.

20. Utilisation d'un composé de formule (I) tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 4 comme agent photostabilisant de polymères 30 synthétiques ou de verres.

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235\*02

**DÉPARTEMENT DES BREVETS**26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1.**

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		OA03152/BN/LM	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		0304922	
<b>TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> Dérivés de s-triazine possédant 3 groupements para-aminobenzalmalonates particuliers ; compositions cosmétiques photoprotectrices contenant ces dérivés ; utilisations desdits dérivés de s-triazine			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> L'ORÉAL 14, rue Royale 75008 PARIS France			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		RICHARD	
Prénoms		Hervé	
Adresse	Rue	31, Rue Robert Schumann	
	Code postal et ville	93420	VILLEPINTE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) 19 Juin 2003 Laurent MISZPUTEN			